

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC815 U.S. PTO

09/728179



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年12月22日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第365154号

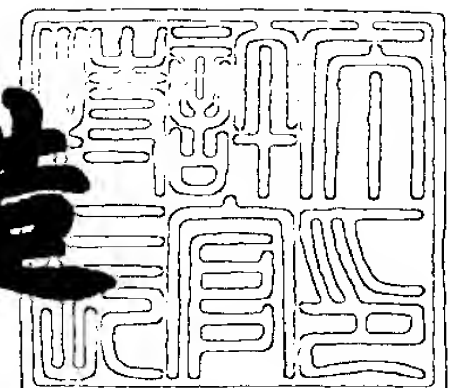
出 願 人
Applicant (s):

株式会社日本触媒

2000年10月27日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3088059

99288 US

【書類名】 特許願

【整理番号】 99288JP

【提出日】 平成11年12月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 69/54

【発明の名称】 ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの安定化方法

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 石田 徳政

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 新谷 泰宏

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会
社日本触媒内

 【氏名】 上岡 正敏

【特許出願人】

 【識別番号】 000004628

 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

 【識別番号】 100073461

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 松本 武彦

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 006552

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの安定化方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フェノール化合物を共存させることによりヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを安定化させる方法において、飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールをさらに共存させることを特徴とする、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの安定化方法。

【請求項 2】

前記飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルが、酢酸ヒドロキシエチル、プロピオン酸ヒドロキシエチル、イソ酪酸ヒドロキシエチル、酢酸ヒドロキシプロピル、プロピオン酸ヒドロキシプロピル、イソ酪酸ヒドロキシプロピルから選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの安定化方法。

【請求項 3】

前記アルキレングリコールが、エチレングリコール、プロピレングリコールから選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 または 2 に記載のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの安定化方法。

【請求項 4】

芳香族炭化水素および／または脂肪族炭化水素をさらに共存させる、請求項 1 から 3 までのいずれかに記載のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの安定化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの安定化方法に関する。

【0002】

【従来技術】

ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートは、反応性が非常に高く重合し易い

ために、その製造プロセスあるいは貯蔵、輸送等の際には、重合防止剤を添加してヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの安定化を図ることが一般的である。この重合防止剤としては、従来は、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、*tert*-ブチルハイドロキノン、2, 6-ジ-*tert*-ブチルパラハイドロキノン、2, 5-ジ-*tert*-ブチルハイドロキノン、2, 4-ジメチル-6-*tert*-ブチルフェノール、ハイドロキノンモノメチルエーテル等のフェノール化合物や、N-イソプロピル-N'-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、N-(1-メチルヘプチル)-N'-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、N, N'-ジフェニル-パラ-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-2-ナフチル-パラ-フェニレンジアミン等のパラフェニレンジアミン類、チオジフェニルアミン等のアミン化合物などが用いられてきた。

【0003】

しかしながら、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートは前述のように非常に重合し易い性質を有している。また、通常、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製品中には不純物として水、アルキレンクロロヒドリン、アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸ダイマー、ヒドロキシアルキル- β -アクリロイロオキシプロピオネート、ジアルキレングリコール- β -アクリロイロオキシプロピオネート、反応原料である（メタ）アクリル酸、アルキレンオキシドなどが、数ppmから数%の割合で含まれており、これらはヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの重合を促進する作用がある。これらの理由により、上記従来の重合防止剤をヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの安定化に使用しても、重合防止効果は十分ではなかった。このことは、貯蔵や輸送の際に問題となるだけでなく、特に、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの製造工程における操業中に重合が起こった場合には、配管等の閉塞により生産率が低減し、多大な経済的損失を生じる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

したがって本発明が解決しようとする課題は、容易に重合する性質を有するヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを十分に安定化できる方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、重合防止剤として、従来使用されてきたフェノール化合物に、特定のエステル化合物および／またはグリコール化合物を組み合わせて用いることにより、易重合性のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの安定化効果が従来に比べてかなり高まることを見出した。本発明はこのようにして完成された。

【0006】

すなわち本発明に係るヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの安定化方法は、フェノール化合物を共存させることによりヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを安定化させる方法において、飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールをさらに共存させることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】

（安定化方法）

本発明に係るヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの安定化方法の特徴は、フェノール化合物と飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールを併用することを特徴とする。

【0008】

本発明で用いるフェノール化合物は、従来一般に重合防止剤として使用されているフェノール化合物であり、好ましくは、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、tert-ブチルハイドロキノン、2, 6-ジ-tert-ブチルパラハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 4-ジメチ

ル-6-tert-ブチルフェノール、ハイドロキノンモノメチルエーテルが挙げられる。これらは1種で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0009】

本発明でフェノール化合物と併用して用いる飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールは、本発明の技術的思想の特徴となる化合物である。飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルとしては、好ましくは、酢酸ヒドロキシエチル、プロピオン酸ヒドロキシエチル、イソ酪酸ヒドロキシエチル、酢酸ヒドロキシプロピル、プロピオン酸ヒドロキシプロピル、イソ酪酸ヒドロキシプロピルが挙げられる。これらは1種で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、アルキレングリコールとしては、好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコールが挙げられる。これらも1種で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0010】

本発明に係る安定化方法において、フェノール化合物を使用する量は、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに対して0.001～0.5重量%であることが好ましく、より好ましくは0.005～0.1重量%である。0.001重量%未満では、重合防止効果が十分ではなく、0.5重量%よりも多いと、経済的ではない。

【0011】

本発明に係る安定化方法において、飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールを使用する量は、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに対して0.0001～1重量%であることが好ましく、より好ましくは0.001～1重量%、さらにより好ましくは0.01～0.5重量%である。0.0001重量%未満では、重合防止効果が十分ではなく、1重量%よりも多いと、経済的ではない。

【0012】

本発明に係る安定化方法において、フェノール化合物と飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールとを併用する割合は特に限定されず、それぞれがヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに対し

て上記の割合で使用されていればよいが、好ましくは、飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールの、フェノール化合物に対する配合割合が、重量比で 0.1 ~ 100 倍であり、より好ましくは 1 ~ 80 倍である。0.1 倍より少ない、あるいは、100 倍より多いと、本発明の特徴である飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールの併用による相乗効果が小さくなるので好ましくない。

【0013】

本発明に係る安定化方法において、フェノール化合物と併用する化合物は、飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールであり、これらいずれの化合物によっても本発明の安定化効果は十分に発揮できるが、特に、飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルの方が、アルキレングリコールよりも安定化効果が高い傾向にある。

【0014】

本発明に係る安定化方法においては、上述のフェノール化合物と飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールを共存させるが、さらに、芳香族炭化水素および／または脂肪族炭化水素をも共存させることにより、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートの重合防止効果が向上する。前記芳香族炭化水素としては、特に限定されないが、好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレンから選ばれる少なくとも 1 種である。また、前記脂肪族炭化水素としては、特に限定されないが、好ましくは、ヘキサン、ヘプタン、オクタンから選ばれる少なくとも 1 種である。芳香族炭化水素および／または脂肪族炭化水素をも共存させる場合の添加量は、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに対して、0.0001 ~ 1 重量%であることが好ましく、より好ましくは 0.0001 ~ 0.1 重量%である。0.0001 重量%未満では、重合防止効果が十分ではなく、1 重量%よりも多いと、経済的でないため、好ましくない。

【0015】

本発明に係る安定化方法において、フェノール化合物、飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコール、そして、必要に応じて、芳香族炭化水素および／または脂肪族炭化水素を、ヒドロキシアルキル

(メタ) アクリレートの安定化のために添加する方法については、特に限定されないが、例えば、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの製造工程において原料と共に添加したり、精製の際に蒸留塔内に添加する形態などが挙げられる。また、飽和カルボン酸のヒドロキシエステルに対応する飽和カルボン酸、例えば、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸などを反応時に添加するなどの方法により、反応液中に飽和カルボン酸のヒドロキシエステルを生成させたり、反応時に水を添加することなどにより、アルキレングリコールを生成させる方法をとってもよい。また、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの貯蔵や輸送の際に予め添加しておく方法なども挙げられる。フェノール化合物と飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコール、さらに必要により芳香族炭化水素および／または脂肪族炭化水素は、同時に添加してもよいし、それぞれ独立して添加してもよい。

【0016】

なお、本発明に係る安定化方法において、フェノール化合物と飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールとを、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの製造工程において、反応の際に原料と共に添加したり、精製の際に蒸留塔内に添加する形態などをとった場合には、反応や蒸留時の熱履歴などによって、飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルは加水分解などを起こすおそれがあり、アルキレングリコールは分子間の脱水などを起こすおそれがある。この場合、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの製造工程における工程液、例えば、反応液、蒸留ボトム液、蒸留留出液、および製品などの、工程液中の濃度が低下し、本発明の特徴である飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールの併用による相乗効果が発現できず、十分な安定効果が発揮できない。そこで、熱履歴をうけたヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの反応液、蒸留ボトム液、蒸留留出液、および製品中に残存する飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールの濃度を工程分析で確認し、濃度が低下していれば、本発明の規定の範囲内で添加しておく必要がある。この場合、残存する飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコー

ルの濃度の分析方法は、例えば、GC（ガスクロマトグラフ）分析によることが挙げられる。

（安定化剤）

本発明に係る安定化方法を実施するにあたり、以下に説明する安定化剤を好適に用いることができる。この安定化剤は、フェノール化合物と飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールとを共に含む安定化剤であり、前述した本発明の安定化方法に好適に用いられる安定化剤である。

【0017】

安定化剤に用いられるフェノール化合物は、前述と同様、従来一般に重合防止剤として使用されているフェノール化合物であり、好ましくは、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、tert-ブチルハイドロキノン、2, 6-ジ-tert-ブチルパラハイドロキノン、2, 5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、ハイドロキノンモノメチルエーテルが挙げられる。これらは1種で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、安定化剤に用いることができる飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルも、前述と同様、好ましくは、酢酸ヒドロキシエチル、プロピオン酸ヒドロキシエチル、イソ酪酸ヒドロキシエチル、酢酸ヒドロキシプロピル、プロピオン酸ヒドロキシプロピル、イソ酪酸ヒドロキシプロピルが挙げられる。これらは1種で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、安定化剤に用いることができるアルキレングリコールも、前述と同様、好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコールが挙げられる。これらも1種で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0018】

安定化剤は、フェノール化合物と飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールとを含むヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート of 安定化剤であって、前記飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールの、前記フェノール化合物に対する配合割合が、重量比で0.1～100倍であることを特徴とする。より好ましくは

、1～80倍である。0.1倍よりも少ない、あるいは、100倍より多いと、本発明の特徴である飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールの併用による相乗効果が小さくなるので好ましくない。

【0019】

安定化剤は、フェノール化合物と飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールとの両方を含むものであり、フェノール化合物と飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールとが上記の割合で配合されていれば、特に限定されないが、安定化剤中の各成分の含有割合は、好ましくは、フェノール化合物0.1～90.0重量%、飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコール1.0～99.9重量%、その他の添加剤0～90.0重量%である。フェノール化合物と、飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールとの割合が上記範囲を外れると、フェノール化合物と飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールの併用による相乗効果が発現できず、十分な安定化効果が発揮できない。

【0020】

安定化剤は、上述のように、フェノール化合物と、飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールとに加えて、必要に応じて、その他の添加剤を含んでいてもよい。その他の添加剤としては、例えば、フェノチアジンや、N-イソプロピル-N'-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、N-(1-メチルヘプチル)-N'-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、N,N'-ジフェニル-パラ-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフチル-パラ-フェニレンジアミン等のパラフェニレンジアミン類、チオジフェニルアミン等のアミン化合物や、ジブチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジメチルジチオカルバミン酸銅等のジアルキルジチオカルバミン酸銅塩類や、ニトロソジフェニルアミン、亜硝酸イソアミル、N-ニトロソーシクロヘキシルヒドロキシアミン、N-ニトロソーN-フェニル-N-ヒドロキシルアミン等のニトロソ化合物や、2,2,4,4-テトラメチルアゼチジ

ン-1-オキシル、2, 2-ジメチル-4, 4-ジプロピルアゼチジン-1-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジン-1-オキシル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-オキソピロリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、6-アザ-7, 7-ジメチル-スピロ(4, 5)デカン-6-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ベンゾイルオキシピペリジン-1-オキシル等のN-オキシル化合物などが挙げられるが、特にこれらに限定されない。

【0021】

また、安定化剤は、フェノール化合物と、飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールと、さらに、芳香族炭化水素および／または脂肪族炭化水素を含んでいてもよい。この共存により、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの重合防止効果が向上する。前記芳香族炭化水素としては、特に限定されないが、好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレンから選ばれる少なくとも1種である。また、前記脂肪族炭化水素としては、特に限定されないが、好ましくは、ヘキサン、ヘプタン、オクタンから選ばれる少なくとも1種である。芳香族炭化水素および／または脂肪族炭化水素を含んでいる場合、それらの前記フェノール化合物に対する配合割合は、好ましくは0.0001～10倍であり、より好ましくは0.0001～1倍である。0.0001倍よりも少ない、あるいは、10倍よりも多いと、芳香族炭化水素および／または脂肪族炭化水素の併用による相乗効果が小さくなるので、好ましくない。

【0022】

【実施例】

以下に本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0023】

なお、実施例に用いたヒドロキシエチルアクリレートは、精製し、安定剤を除去したものを使用した。

〔実施例 1〕

ガラス製容器にヒドロキシエチルアクリレート 100 g を入れ、さらに、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.03 g、酢酸ヒドロキシエチル 0.1 g を添加した。添加後すぐに 100℃ に調整した恒温槽に浸し、重合が起こり始めるまでの時間を測定したところ、130 時間を経過しても重合は起こらなかった。

〔実施例 2〕

ガラス製容器にヒドロキシエチルアクリレート 100 g を入れ、さらに、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.03 g、エチレングリコール 0.05 g を添加した。添加後すぐに 100℃ に調整した恒温槽に浸し、重合が起こり始めるまでの時間を測定したところ、125 時間後に、容器中のヒドロキシエチルアクリレートがポップコーン重合を起こした。

〔実施例 3〕

ガラス製容器にヒドロキシエチルアクリレート 100 g を入れ、さらに、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.03 g、酢酸ヒドロキシエチル 0.01 g を添加した。添加後すぐに 100℃ に調整した恒温槽に浸し、重合が起こり始めるまでの時間を測定したところ、100 時間後に、容器中のヒドロキシエチルアクリレートがポップコーン重合を起こした。

〔実施例 4〕

ガラス製容器にヒドロキシエチルアクリレート 100 g を入れ、さらに、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.03 g、酢酸ヒドロキシエチル 0.01 g、トルエン 0.1 g を添加した。添加後すぐに 100℃ に調整した恒温槽に浸し、重合が起こり始めるまでの時間を測定したところ、119 時間後に、容器中のヒドロキシエチルアクリレートがポップコーン重合を起こした。

〔比較例 1〕

ガラス製容器にヒドロキシエチルアクリレート 100 g を入れ、さらに、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.03 g を添加した。添加後すぐに 100℃ に調整した恒温槽に浸し、重合が起こり始めるまでの時間を測定したところ、65 時間後に、容器中のヒドロキシエチルアクリレートがポップコーン重合を起こした。

〔比較例 2〕

ガラス製容器にヒドロキシエチルアクリレート 1 0 0 g を入れ、さらに、酢酸ヒドロキシエチル 0. 1 g を添加した。添加後すぐに 1 0 0 °C に調整した恒温槽に浸し、重合が起こり始めるまでの時間を測定したところ、1 6 時間後に、容器中のヒドロキシエチルアクリレートがポップコーン重合を起こした。

〔比較例 3〕

ガラス製容器にヒドロキシエチルアクリレート 1 0 0 g を入れ、さらに、フェノチアジン 0. 0 3 g、酢酸ヒドロキシエチル 0. 1 g を添加した。添加後すぐに 1 0 0 °C に調整した恒温槽に浸し、重合が起こり始めるまでの時間を測定したところ、7 3 時間後に、容器中のヒドロキシエチルアクリレートがポップコーン重合を起こした。

【0 0 2 4】

【発明の効果】

本発明によれば、容易に重合する性質を有するヒドロシアルキル（メタ）アクリレートを十分に安定化できる方法が提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容易に重合する性質を有するヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとを十分に安定化できる方法を提供する。

【解決手段】 本発明に係る安定化方法は、フェノール化合物を共存させることによりヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを安定化させる方法において、飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステルおよび／またはアルキレングリコールをさらに共存させることを特徴とする。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 6 2 8]

1. 変更年月日 1 9 9 1 年 6 月 1 1 日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

氏 名 株式会社日本触媒